

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-329504

(43)Date of publication of application : 30.11.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/58

(21)Application number : 10-135612

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 18.05.1998

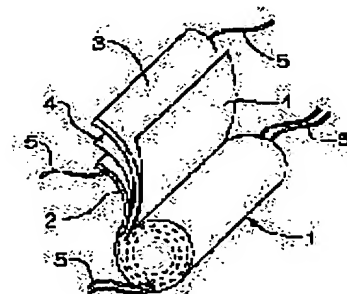
(72)Inventor : NEMOTO HIROSHI  
KUROKAWA TERUHISA

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE OF POSITIVE ACTIVE MATERIAL

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium secondary battery in which decrease in capacity and increase in internal resistance attendant on charge/discharge cycles are retarded, and provide the manufacturing method of a positive active material suitable for the lithium secondary battery.

**SOLUTION:** This lithium secondary battery is obtained by housing an inner electrode body 1 prepared by spirally winding or stacking a positive electrode plate 2 and a negative electrode plate 3 via a separator 4 in a battery case, then pouring an organic electrolyte. Secondary particles of a positive active material consist of primary particles whose surfaces are covered with acetylene black, and the positive active material layer is formed by using the secondary particles. Even if broken pieces are produced from the positive active material with the volume change of the positive active material attendant on charge/ discharge cycles, since the surface of the broken piece is covered with acetylene black, electrical contact with metal foil or the base secondary particles is kept, and decrease in the capacity of the positive active material layer and increase in the internal resistance are suppressed, high charge/discharge cycle characteristics are obtained, and the life of the battery is prolonged.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

**[Claim 1]** The lithium secondary battery which is a lithium secondary battery using the internal electrode object and the organic electrolytic solution which a laminating is wound or carried out and become as a positive-electrode plate and a negative-electrode plate do not contact directly through a separator, and is characterized by coming to form a positive-active-material layer using the aggregated particle concerned while the aggregated particle of positive active material consists of a primary particle by which the front face was covered with acetylene black.

**[Claim 2]** The lithium secondary battery according to claim 1 characterized by the particle size of the aggregated particle concerned being 10-50 micrometers.

**[Claim 3]** The lithium secondary battery according to claim 1 or 2 with which the positive active material concerned is characterized by being a cobalt acid lithium, a nickel acid lithium, or a manganic acid lithium.

**[Claim 4]** the slurry which the aggregated particle concerned added the raw material fine particles of the positive active material concerned ground by even the diameter of an abbreviation primary particle to the solvent with which the acetylene black concerned was distributed, and was produced -- or The raw material fine particles and the acetylene black concerned of the positive active material concerned are added to a solvent. A lithium secondary battery given in any 1 term of claims 1-3 characterized by drying the slurry produced by performing grinding to the diameter of an abbreviation primary particle of the raw material fine particles concerned, and distribution of the acetylene black concerned to coincidence, and being produced.

**[Claim 5]** The lithium secondary battery according to claim 4 characterized by the thing of the approach of cracking the dry matter obtained by hot air drying and the hot air drying concerned in desiccation of the slurry concerned, the approach of cracking the dry matter obtained by the vacuum drying and the vacuum drying concerned, the approach of cracking the dry matter obtained by freeze drying and the freeze drying concerned, or the desiccation approach by spray dry performed by one of approaches at least.

**[Claim 6]** A lithium secondary battery given in any 1 term of claims 1-5 characterized by cell capacity being 2 or more Ahs.

**[Claim 7]** A lithium secondary battery given in any 1 term of claims 1-6 characterized by being used as the object for electric vehicles, or an object for hybrid electric vehicles.

**[Claim 8]** or [ adding the raw material fine particles of the positive active material ground even in the diameter of an abbreviation primary particle to the solvent with which acetylene black was distributed, and producing a slurry ] -- or The raw material fine particles and acetylene black of positive active material are added to a solvent. The production approach of the positive active material characterized by drying the slurry concerned and obtaining an aggregated particle after carrying out whether a slurry is produced by performing grinding to the diameter of an abbreviation primary particle of the raw material fine particles concerned, and distribution of the acetylene black concerned to coincidence.

**[Claim 9]** The production approach of the positive active material according to claim 8 characterized by the thing of the approach of cracking the dry matter obtained by hot air drying and the hot air drying concerned in desiccation of the slurry concerned, the approach of cracking the dry matter obtained by the vacuum drying and the vacuum drying concerned, the approach of cracking the dry matter obtained by freeze drying and the freeze drying concerned, or the desiccation approach by spray dry performed by one of approaches at least.

**[Claim 10]** The production approach of the positive active material according to claim 8 or 9 characterized by consisting of a primary particle which the aggregated particle concerned fixed so that the acetylene black

concerned might cover a front face.

[Claim 11] The production approach of positive active material given in any 1 term of claims 8-10 characterized by using a cobalt acid lithium, a nickel acid lithium, or a manganic acid lithium as the positive active material concerned.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the production approach of the lithium secondary battery which controlled the fall of the cell capacity in charge-and-discharge cycle operation, and increase of internal resistance, and the positive active material used for the lithium secondary battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the lithium secondary battery has resulted in utilization as a rechargeable battery with big energy density which bears the power source of small electronic equipment, such as pocket mold communication equipment and a note type personal computer. On the other hand, a lithium secondary battery also has the rise of an interest to saving-resources-izing and energy saving which made the international earth ecology movement the background, it is expected also as a dc-battery for motorised the electric vehicle (EV) with which positive commercial-scene installation is advanced in the auto industry, and for hybrid electric vehicles (HEV) etc., and attentions have gathered for early utilization of the mass lithium secondary battery suitable for such an application.

[0003] On the other hand, a lithium secondary battery is produced, using the fine particles of carbonaceous ingredients, such as hard carbon and a graphite, as a negative-electrode active material, is moved to a negative-electrode active material through the electrolytic solution with which the lithium ion in positive active material (Li+) dissolved the lithium electrolyte in the organic solvent of a non-drainage system at the time of charge, using fine particles, such as a lithium transition-metals multiple oxide, as positive active material generally, it is caught, and a reverse cell reaction occurs at the time of discharge.

[0004] Here, as a lithium transition-metals multiple oxide currently used as positive active material, concretely, although a cobalt acid lithium (LiCoO<sub>2</sub>), a manganic acid lithium (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), etc. are mentioned, such positive active material consists of an aggregated particle which many submicron primary particles come to join together. And the positive-electrode plate with which the positive-active-material layer was formed in the metallic foil front face is produced by applying to the front face of a charge collector slack metallic foil that which slurred such positive active material.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, if Li+ secedes from LiCoO<sub>2</sub> or LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, it is known well that a crystal-lattice constant will change, and when Li+ configures again conversely in the crystal lattice from which Li+ seceded, a lattice constant will change similarly. That is, a volume change arises in positive active material by change of this lattice constant. therefore -- the inside of charge and discharge -- the interior of an aggregated particle -- setting -- gradually -- Li+ concentration in a crystal lattice -- a difference -- being generated -- distortion -- being generated -- just -- being alike -- a crack arises in an aggregated particle and the fragment separates from the parent of an aggregated particle. Since the aggregated particle is combined by comparatively weak sintering of a primary particle, this fragment is the lump of a primary particle or two or more primary particles in many cases, and it is thought that it hardly happens that the primary particle itself breaks.

[0006] In this way, the produced fragment causes [ of internal resistance ] increase while it stops contributing to charge and discharge consequently and the cell capacity as the whole cell decreases, since it becomes impossible to maintain electrical coupling with a metallic foil or a parent aggregated particle. Reduction of this cell capacity and increase of internal resistance are remarkable in applications, such as EV, HEV, etc. which

repeat many charges and discharges of a high current, and it had become a problem, the fall of a cycle-life property, i.e., the formation of a short life, of the cell accompanying this.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The place which this invention is made in view of the trouble of the conventional technique mentioned above, and is made into the purpose is by securing the parent aggregated particle of the fragment produced in positive active material, or electric association with a metallic foil to offer the production approach of the lithium secondary battery which controlled the fall of cell capacity, and increase of internal resistance, and the positive active material used for the lithium secondary battery. That is, according to this invention, as a positive-electrode plate and a negative-electrode plate do not contact directly through a separator, it is a lithium secondary battery using the internal electrode object and the organic electrolytic solution which a laminating is wound or carried out and become, and while the aggregated particle of positive active material consists of a primary particle by which the front face was covered with acetylene black, lithium secondary battery \*\* characterized by coming to form a positive-active-material layer using the aggregated particle concerned is offered.

[0008] In the lithium secondary battery of this invention, as for the diameter of an aggregated particle of positive active material, it is desirable that it is 10-50 micrometers, and a cobalt acid lithium, a nickel acid lithium, or a manganic acid lithium is suitably used as positive active material. And the aggregated particle of the positive active material used the slurry which added suitably the raw material fine particles of the positive active material ground by even the diameter of an abbreviation primary particle to the solvent which distributed acetylene black, and was produced -- or It is desirable to add the raw material fine particles and acetylene black of positive active material to a solvent, to dry the slurry produced by performing grinding to the diameter of an abbreviation primary particle of these raw material fine particles and distribution of acetylene black to coincidence, and to be produced. Here, desiccation of a slurry has the desirable thing of the approach of cracking the dry matter obtained by hot air drying and hot air drying, the approach of cracking the dry matter obtained by the vacuum drying and the vacuum drying, the approach of cracking the dry matter obtained by freeze drying and freeze drying, or the desiccation approach by spray dry for which one of approaches is used at least.

[0009] In addition, the configuration of the lithium secondary battery concerning such this invention is adopted suitable [ cell capacity ] for the lithium secondary battery of 2 or more Ahs. Moreover, it is desirable to be especially used as a lithium secondary battery for the object for electric vehicles or hybrid electric vehicles.

[0010] furthermore, as the production approach of the positive active material used suitable for the lithium secondary battery concerning this invention mentioned above according to this invention or [ adding the raw material fine particles of the positive active material ground even in the diameter of an abbreviation primary particle to the solvent with which acetylene black was distributed, and producing a slurry ] -- or The raw material fine particles and acetylene black of positive active material are added to a solvent. After carrying out whether a slurry is produced by performing grinding to the diameter of an abbreviation primary particle of the raw material fine particles concerned, and distribution of the acetylene black concerned to coincidence, production approach \*\* of the positive active material characterized by drying the slurry concerned and obtaining an aggregated particle is offered.

[0011] The thing of desiccation by the approach of cracking the dry matter obtained by hot air drying and hot air drying in desiccation of a slurry in the production approach of such positive active material, the approach of cracking the dry matter obtained by the vacuum drying and the vacuum drying, the approach of cracking the dry matter obtained by freeze drying and freeze drying, or spray dry which performs by one of approaches at least is desirable, and the aggregated particle which consists of a primary particle which fixed in this way so that acetylene black might cover a front face is produced. In addition, as positive active material, a cobalt acid lithium, a nickel acid lithium, or a manganic acid lithium is used suitably.

[0012]

[Embodiment of the Invention] According to the lithium secondary battery of this invention, and the production approach of positive active material, since the primary particle of positive active material is covered by acetylene black in the front face, even if it secedes from an aggregated particle, electrical coupling with a parent aggregated particle or a metallic foil is secured. Thereby, the lithium secondary battery using such an aggregated particle comes to show the charge-and-discharge cycle property of the fall of cell capacity and

increase of internal resistance having been controlled, consequently having excelled. It cannot be overemphasized that this invention is not hereafter limited to the gestalt of the following operations although the gestalt of operation of this invention is explained.

[0013] A laminating is wound or carried out and the internal electrode object of the lithium secondary battery in this invention is constituted so that a positive-electrode plate and a negative-electrode plate may not contact directly through a separator. The internal electrode object 1 of the winding mold shown in drawing 1 winds the positive-electrode plate 2 and the negative-electrode plate 3 through a separator 4, and is produced, and, specifically, the lead tab 5 is usually formed for plurality in each electrode plate 2-3 according to winding die length. some facets of each electrode plate 2-3 with which such an internal electrode object 1 of a winding mold leads to each lead tab 5 -- two or more element cells which consist of a product part are connected to juxtaposition, and it can be called the structure in which one cell which consists of the positive-electrode plates 2 and the negative-electrode plates 3 of a large area was formed.

[0014] Moreover, as shown in drawing 2, the internal electrode object 7 of a laminating mold carries out the laminating of the positive-electrode plate 8 and the negative-electrode plate 9 by turns through a separator 10, and connects the lead tab 6 to each of each electrode plate 8-9. Such an internal electrode object 7 is also the structure where two or more element cells which consist of the positive-electrode plate 8 and the negative-electrode plate 9 which counter fundamentally were connected to juxtaposition.

[0015] here -- the above -- even if it is which internal electrode object 1-7, the positive-electrode plate 2-8 is produced by forming the layer (henceforth a "positive-active-material layer") which becomes a metallic foil as a charge collector from positive active material. A titanium foil etc. may be used, although it excels in the corrosion resistance over a cell reaction as a metallic foil and cheap aluminium foil is used suitably.

[0016] As positive active material, although the fine particles of lithium transition-metals multiple oxides, such as a cobalt acid lithium ( $\text{LiCoO}_2$ ), a nickel acid lithium ( $\text{LiNiO}_2$ ), or a manganic acid lithium ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), are used suitably, there is not necessarily no need that  $\text{LiCoO}_2$  grade has a stoichiometry presentation which is expressed with such a chemical formula.

[0017] And in the lithium secondary battery of this invention, while the aggregated particle of positive active material consists of a primary particle by which the front face was covered with acetylene black, it comes to form a positive-active-material layer using this aggregated particle. In addition, in case this slurry is produced since it is necessary to produce a slurry using this aggregated particle if in charge of formation of a positive-active-material layer so that it may mention later, naturally it may happen that a part or all aggregated particles are carried out for a crack etc., and that particle size and configuration change. Therefore, it is not needed for the aggregated particle used for production of a slurry to exist in a positive-active-material layer in a configuration as it is.

[0018] It is desirable to perform formation of the positive-active-material layer which has such a microstructure by controlling the gestalt of the aggregated particle of positive active material, moreover it is easy, and can mention the production approach of two kinds of suitable positive active material in this invention. Among these, a primary method adds the raw material fine particles of the positive active material ground by even the diameter of an abbreviation primary particle to the solvent with which acetylene black was distributed, and produces a slurry. How to crack the dry matter obtained with hot air drying in desiccation of this slurry, Or they are the approach of cracking a vacuum drying and the obtained dry matter, freeze drying and the approach of cracking the obtained dry matter, or the approach of desiccation approach \*\* by spray dry of carrying out using one of approaches at least, and obtaining an aggregated particle. A means by which the desiccation approach by spray dry cracks a dry matter among the desiccation approaches of these versatility is unnecessary here, and the magnitude of an aggregated particle can be adjusted and a granulation is the most desirable at an easy point.

[0019] In addition, although it is the semantics of the primary particle which is the component about the aggregated particle which is raw material fine particles with "grinding even in the diameter of an abbreviation primary particle" mostly pulverized even to a pitch diameter, naturally, all do not necessarily need to be ground by even the diameter of a primary particle, and it cannot be overemphasized that you may consider as the fines of raw material fine particles with which the primary particle was ground further conversely.

[0020] In this primary method, although the raw material fine particles of positive active material are beforehand ground by even the diameter of an abbreviation primary particle, there is especially no limitation in the means of grinding, for example, you may carry out on condition that wet or dry-type any here using means,

such as a ball mill and a vibration mill. Moreover, if in charge of the distribution to the solvent of acetylene black, and production of a slurry, the various distributed approaches, such as an approach using the approach using a ball mill, an emulsification machine, the De Dis parser, etc., can be used.

[0021] Here, in the distribution to the solvent of acetylene black, and production of a slurry, it is desirable to add a suitable quantity of a binder to a solvent, and it may add various kinds of surfactants, such as a deflocculant, a dispersant, and a defoaming agent, if needed. Moreover, as a solvent, pure water may be used, or various kinds of organic solvents, such as ethanol, an acetone, toluene, a xylene, and a gasoline, can also be used, and it is not limited especially. In addition, as acetylene black, that whose particle size is 10-100nm is used suitably.

[0022] On the other hand, the second approach is grinding of the raw material fine particles of positive active material, the distribution to the solvent of acetylene black, and the approach of producing a slurry to coincidence further. That is, the raw material fine particles and acetylene black of positive active material are added to a solvent, grinding to the diameter of an abbreviation primary particle of raw material fine particles and distribution of acetylene black are performed to coincidence, the produced slurry is dried, and an aggregated particle is obtained.

[0023] In this second approach, since it is necessary to grind the raw material fine particles of positive active material with wet, it is most desirable to carry out with a ball mill. It is necessary to warn against the efficiency of comminution falling by viscosity rise of the slurry accompanying advance of grinding of raw material fine particles at this time. In addition, also in this approach, the same solvent, same dispersant, etc. as the above-mentioned primary method can be used.

[0024] For a start which was mentioned above, even if it is which [ second ] approach, by drying the produced slurry, acetylene black powder can be made to fix so that the front face of a primary particle may be covered, and the aggregated particle which a front face becomes from the primary particle covered by acetylene black is obtained. Here, although the front face of a primary particle may have the front face which it does not need to be completely covered with acetylene black and acetylene black has not fixed, it is desirable that it is in the condition of on the whole having fixed to about 1 appearance.

[0025] In addition, as for the diameter of an aggregated particle obtained by drying a slurry, it is desirable to consider as the range of 10-50 micrometers. If it is the particle size of such range, since it is equivalent to the diameter of an aggregated particle before grinding of the raw material fine particles of positive active material, before this invention is completed, it is possible to use the formation conditions (coating conditions to a metallic foil) of a positive-active-material layer as they are. For example, formation of the positive-active-material layer to a metallic foil adds a binder, a solvent, etc. to the aggregated particle of the obtained positive active material, is made into the shape of a paste, and is performed by applying to a metallic foil front face using equipments, such as reverse coater.

[0026] In the positive-active-material layer which has the microstructure which consists of an aggregated particle by this invention mentioned above When the fragment which a crack arises in an aggregated particle and consists of a primary particle or two or more primary particles by change of a crystal-lattice constant when  $\text{Li}^+$  secedes from positive active material or  $\text{Li}^+$  configures in positive active material separates from a parent aggregated particle, even if there is Since the front face of a fragment is covered by acetylene black, electrical coupling with a parent aggregated particle or a metallic foil can be easy to be secured, and reduction of cell capacity and increase of internal resistance can be controlled. Consequently, in applications, such as EV, HEV, etc. which repeat many charges and discharges of a high current, improvement in a remarkable cycle-life property is achieved.

[0027] Next, production of the negative-electrode plate 3-9 is explained. The negative-electrode plate 3-9 forms a negative-electrode active material layer in the copper foil, the nickel foils, or these alloy foils as a negative-electrode charge collector, and is formed in them in the shape of sheet metal. Although the approach of formation of this negative-electrode active material layer is the same as the production approach of the positive-active-material layer mentioned above, as a negative-electrode active material, carbonaceous powder [, such as an amorphous system carbonaceous ingredient and a natural graphite, ], such as soft carbon and hard carbon, is used suitably here.

[0028] Moreover, what made the polyethylene film of lithium ion permeability which has micro pore 3 layer structures inserted with the porous polypropylene film of lithium ion permeability as a separator 4-10 is used



suitably. This serves as the insurance device which a polyethylene film becomes soft at about 130 degrees C, and micro pore is crushed, and controls migration of a lithium ion, i.e., a cell reaction, when the temperature of an internal electrode object rises. And contact of a separator 4-10 and positive/negative each electrode plate (2-3) - (8-9) and joining can be prevented by pinching this polyethylene film with a polypropylene film with more high softening temperature.

[0029] Although the cell case according to each configuration is equipped with such various internal electrode objects 1-7 As the electrolytic solution with which the internal electrode object 1-7 is infiltrated, and a cell case is filled up here Ethylene carbonate (EC), diethyl carbonate (DEC), It adds to the thing of a carbonate system called dimethyl carbonate (DMC). Propylene carbonate (PC), gamma-butyrolactone, a tetrahydrofuran, To the independent solvent or mixed solvents of an organic solvent, such as an acetonitrile, the lithium complex fluorine compound of  $\text{LiPF}_6$  as an electrolyte, or  $\text{LiBF}_4$  grade, Or the organic electrolytic solution of a non-drainage system which dissolved one kind or two kinds or more is suitably used in a lithium halogenide called  $\text{LiClO}_4$ . Furthermore, the solid polymer electrolyte which made the electrolytic solution produced in this way gel can also be used.

[0030] Now, although drawing 3 is the sectional view showing another operation gestalt of the internal electrode object 19 which has a laminated structure As for the internal electrode object 19, the positive-active-material layer 14 is formed on the 1 front face of the positive-electrode charge collector 11 of the shape of tabular or a foil. On the other hand on the 1 front face of the negative-electrode charge collector 12, the negative-electrode active material layer 15 is formed. The front faces of each charge collector 11-12 in which the electrode layer 14-15 is not formed, respectively are connected electrically. And a laminating is carried out to two or more steps, and it is constituted so that the front face of the positive-active-material layer 14 and the front face of the negative-electrode active material layer 15 may counter through a separator 17 or a solid electrolyte 18 mutually. Unlike the internal electrode object 1-7 mentioned above, the internal electrode object 19 in this case serves as the configuration that the element cell was connected to the serial.

[0031] In such an internal electrode object 19, it cannot be overemphasized that it is desirable that coating formation is carried out using the aggregated particle of the positive active material which consists of a primary particle by which the front face was uniformly covered with acetylene black which the positive-active-material layer 14 mentioned above. In addition, the negative-electrode active material layer 15 is also formed by the approach mentioned above.

[0032] Especially the lithium secondary battery of a charge-and-discharge cycle property of this invention with which the reduction of cell capacity and the control of increase of internal resistance in a positive-active-material layer were achieved as above-mentioned improves, when 2 or more Ahs of cell capacity are used suitable for a certain cell, and the effectiveness that short life-ization of a cell is suppressed shows up notably. Therefore, it can use suitably as the object for EV, or an object for HEV. It cannot be overemphasized that it is not that by which this invention is limited to the following examples hereafter although an example explains this invention.

[0033]

[Example] The cell concerning an example was produced by the following approaches. First, in observation by the scanning electron microscope (SEM),  $2\text{OLiMn}_4$  fine particles whose diameter of a primary particle is 1-5 micrometers and whose diameter of an aggregated particle is 10-50 micrometers were used as the positive-active-material raw material, the pure water of the 150 weight sections was added to the 100 weight sections of these raw material fine particles, and grinding processing was carried out in the vibration mill for 2 hours using the zirconia ball of 5mmphi. It was ground by the primary particle around about 1 micrometer when the particle was again observed in SEM after grinding.

[0034] Next, to the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  fine-particles 100 weight section which consists of this primary particle, the emulgen as the polyvinyl alcohol as the acetylene black of 4 weight sections and a binder of 1 weight section and a surfactant of 2 weight sections was added, pure water was added and the slurry was produced so that it might become the viscosity suitable for spray-drying. Subsequently, this slurry was dried and corned with the spray dryer, and  $2\text{OLiMn}_4$  fine particles with a particle size of 10-50 micrometers were obtained. The obtained fine particles were kept in the vacuum dryer, and prevented adsorption of moisture.

[0035] In this way, the acetylene black of the thing 120 weight section which dissolved the poly vinylidene fluoride (PVDF) as a binder in the normal methyl pyrrolidone (NMP), and 4 weight sections was mixed to the



100 weight sections of  $2\text{OLiMn}_4$  produced fine particles, the positive-electrode paste was produced, it applied to both sides of aluminium foil with a width of face of 85mm, and the positive-electrode plate was produced. On the other hand, 80 weight sections were mixed for NMP (the same thing as what was used for production of a positive-electrode paste) which dissolved PVDF to the meso carbon fiber (MCF) fine-particles 100 weight section as a negative-electrode active material, the negative-electrode paste was produced, and the negative-electrode plate was produced by applying to both sides of copper foil with a width of face of 100mm.

[0036] These positive-electrodes plate and the negative-electrode plate were wound through the separator which consists of a three-tiered structure which sandwiched polyethylene (PE) with polypropylene (PP), after containing in an aluminum case, the electrolytic solution which dissolved  $\text{LiPF}_6$  as an electrolyte in the mixed solution of EC and DEC was poured in, the aluminum case was sealed, and the lithium secondary battery of an example was produced. The initial capacity of the lithium secondary battery of this example was 10Ah(s).

[0037] It used as it is, without performing processing from grinding processing according the raw material fine particles of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  which used the lithium secondary battery as an example of a comparison in production of the above-mentioned example to a zirconia ball to [ to the lithium secondary battery of the above-mentioned example ] spray dry on the other hand, and other conditions were produced by supposing that it is the same as the above-mentioned example. The initial capacity of the lithium secondary battery of this example of a comparison was also 10Ah(s).

[0038] The durability test was performed by repeating this by making into 1 cycle the charge-and-discharge cycle shown each in drawing 4 about one lithium secondary battery of the example mentioned above and the example of a comparison. It was set as the pattern which stops for 18 seconds after 1 cycle discharges the cell of charge [ 50% of ] condition for 9 seconds in equivalent to 10C (discharge rate) current 100A, as shown in drawing 4, charges [ 70A ] for 27 seconds by 18A continuously after the charge during 6 seconds after that, and is again made into charge [ 50% of ] condition. In addition, in order to know change of the cell capacity under this durability test, volumetry set to charge halt electrical-potential-difference 4.1V and extinction voltage 2.5V by the current strength of 0.2C was performed suitably.

[0039] Change of the cell capacity in a durability test is shown in drawing 5. Here, in drawing 5, cell capacity made the early value 100%, and has standardized the subsequent value. In an example, although the capacity fall in the early stages of a trial is seen, a subsequent fall is small and it turns out to the almost fixed value being shown that cell capacity is falling with experimental progress in the example of a comparison. In addition, in an example, although the amount of the acetylene black added compared with the example of a comparison has increased, even if it adds the acetylene black of the same amount as an example in production of the example of a comparison, it is temporarily, guessed clearly therefore by that the existence conditions in the positive-active-material layer of acetylene black differ easily that the situation or inclination of change of cell capacity do not change.

[0040]

[Effect of the Invention] As mentioned above, since according to the lithium secondary battery of this invention the front face of a fragment is covered by conductive acetylene black and electrical coupling with a metallic foil or a parent aggregated particle is maintained even if a fragment arises from positive active material in connection with the volume change of the positive active material by charge and discharge, capacity reduction of a positive-active-material layer and increase of internal resistance are controlled, the outstanding charge-and-discharge cycle property is acquired, and the outstanding effectiveness that reinforcement of a cell is attained is done so. Furthermore, as the result, an output loss becomes small, a high increase in power is attained, and the outstanding effectiveness that a high current can be stabilized and it can discharge now is also done so.

---

[Translation done.]

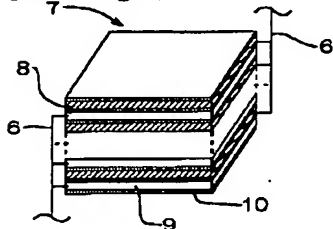
## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

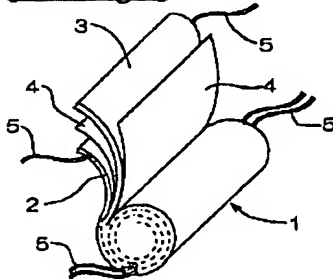
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

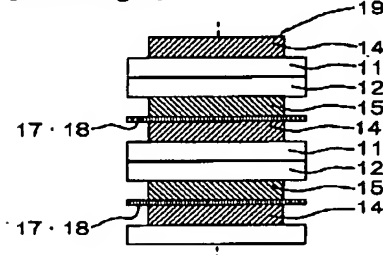
[Drawing 2]



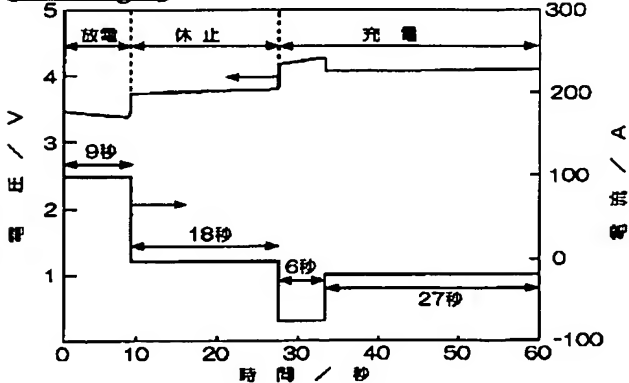
[Drawing 1]



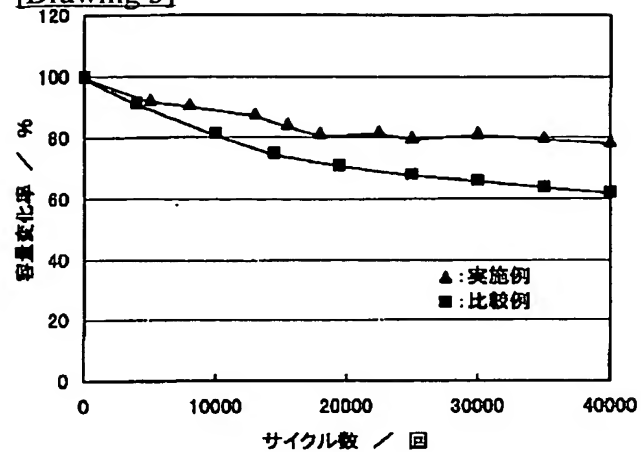
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

2/11

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-329504

(43) 公開日 平成11年 (1999) 11月30日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40  
4/02  
4/04  
4/58

H 0 1 M 10/40  
4/02  
4/04  
4/58

Z  
C  
A

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-135612

(22) 出願日

平成10年 (1998) 5月18日

(71) 出願人

000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者

根本 宏

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者

黒川 輝久

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人

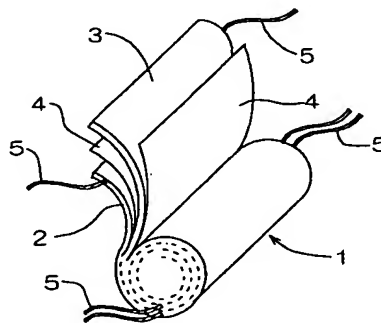
弁理士 渡邊 一平

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池および正極活物質の作製方法

(57) 【要約】

【課題】 充放電サイクル運転における電池容量の低下および内部抵抗の増大を抑制したリチウム二次電池およびリチウム二次電池に好適に使用される正極活物質の作製方法を提供する。

【解決手段】 正極板2と負極板3とがセパレータ4を介して直接に接触しないように捲回もしくは積層される内部電極体1を電池ケースに收容し、有機電解液を用いたリチウム二次電池である。正極活物質の二次粒子がアセチレンブラックにより表面が覆われた一次粒子からなり、この二次粒子を用いて正極活物質層を形成した。



FP03-0354 -0000-7A
04.1.27
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極板と負極板とがセパレータを介して直接に接触しないように捲回もしくは積層されてなる内部電極体および有機電解液を用いたリチウム二次電池であって、

正極活物質の二次粒子が、アセチレンブラックにより表面が覆われた一次粒子からなるとともに、正極活物質層が当該二次粒子を用いて形成されてなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 当該二次粒子の粒径が10～50 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 当該正極活物質が、コバルト酸リチウムもしくはニッケル酸リチウムもしくはマンガン酸リチウムであることを特徴とする請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 当該二次粒子が、略一次粒子径にまで粉碎された当該正極活物質の原料粉体を当該アセチレンブラックが分散された溶媒に添加して作製されたスラリー、もしくは、溶媒に当該正極活物質の原料粉体および当該アセチレンブラックを添加して、当該原料粉体の略一次粒子径までの粉碎および当該アセチレンブラックの分散を同時に行うことにより作製されたスラリーを乾燥して作製されたものであることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 当該スラリーの乾燥を、熱風乾燥と当該熱風乾燥により得られた乾燥物を解砕する方法、もしくは真空乾燥と当該真空乾燥により得られた乾燥物を解砕する方法、もしくは凍結乾燥と当該凍結乾燥により得られた乾燥物を解砕する方法、あるいはスプレードライによる乾燥方法の少なくともいずれかの方法により行ったものであることを特徴とする請求項4記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 電池容量が2Ah以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 電気自動車用もしくはハイブリッド電気自動車用として用いられることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 略一次粒子径にまで粉碎した正極活物質の原料粉体を、アセチレンブラックが分散された溶媒に添加してスラリーを作製するか、もしくは、溶媒に正極活物質の原料粉体およびアセチレンブラックを添加して、当該原料粉体の略一次粒子径までの粉碎および当該アセチレンブラックの分散を同時に行うことによりスラリーを作製するかした後、当該スラリーを乾燥させて二次粒子を得ることを特徴とする正極活物質の作製方法。

【請求項9】 当該スラリーの乾燥を、熱風乾燥と当該熱風乾燥により得られた乾燥物を解砕する方法、もしくは真空乾燥と当該真空乾燥により得られた乾燥物を解砕

する方法、もしくは凍結乾燥と当該凍結乾燥により得られた乾燥物を解砕する方法、あるいはスプレードライによる乾燥方法の少なくともいずれかの方法により行うことを特徴とする請求項8記載の正極活物質の作製方法。

【請求項10】 当該二次粒子が、当該アセチレンブラックが表面を覆うように固着した一次粒子からなることを特徴とする請求項8または9記載の正極活物質の作製方法。

【請求項11】 当該正極活物質として、コバルト酸リチウムもしくはニッケル酸リチウムもしくはマンガン酸リチウムを用いることを特徴とする請求項8～10のいずれか一項に記載の正極活物質の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、充放電サイクル運転における電池容量の低下および内部抵抗の増大を抑制したリチウム二次電池と、そのリチウム二次電池に使用される正極活物質の作製方法に関する。

## 【0002】

20 【従来の技術】 近年、リチウム二次電池は、携帯型通信機器やノート型パーソナルコンピュータ等の小型電子機器の電源を担う、エネルギー密度の大きな二次電池として実用化に至っている。一方、リチウム二次電池は、国際的な地球環境保護運動を背景とした省資源化や省エネルギー化に対する関心の高まりもあって、自動車業界において積極的な市場導入が進められている電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）用のモータ駆動用バッテリー等としても期待されており、このよう  
30 に用途に適する大容量リチウム二次電池の早期実用化に注目が集まっている。

【0003】 リチウム二次電池は、一般的には、リチウム遷移金属複合酸化物等の粉体を正極活物質として用い、一方、ハードカーボンや黒鉛といった炭素質材料の粉体を負極活物質として用いて作製され、充電時には正極活物質中のリチウムイオン（ $Li^+$ ）が、非水系の有機溶媒にリチウム電解質を溶解した電解液を介して負極活物質へ移動して捕捉され、放電時には逆の電池反応が起こるものである。

40 【0004】 ここで、正極活物質として使用されているリチウム遷移金属複合酸化物としては、具体的に、コバルト酸リチウム（ $LiCoO_2$ ）やマンガン酸リチウム（ $LiMn_2O_4$ ）等が挙げられるが、これらの正極活物質は、サブミクロンの一次粒子が多数結合してなる二次粒子からなるものである。そして、このような正極活物質をスラリー化したものを集電体たる金属箔の表面に塗布することで、金属箔表面に正極活物質層の形成された正極板が作製される。

## 【0005】

50 【発明が解決しようとする課題】 ところで、 $LiCoO_2$ や $LiMn_2O_4$ から $Li^+$ が溶脱すると、結晶格子定

数が変化することはよく知られており、逆に、 $Li^+$ が離脱した結晶格子中に $Li^+$ が再び配位する場合も同様に格子定数が変化する。つまり、この格子定数の変化によって正極活物質に体積変化が生ずる。したがって、充放電中には、二次粒子内部において、次第に結晶格子中の $Li^+$ 濃度に差が生じて歪みが生じ、ついには二次粒子に割れが生じてその破片が二次粒子の母体から離れる。二次粒子は一次粒子の比較的弱い焼結により結合しているため、この破片は一次粒子もしくは複数の一次粒子の塊であることが多く、一次粒子自体が割れることはほとんど起こらないものと考えられる。

【0006】 こうして生じた破片は、金属箔あるいは母体二次粒子との電気的結合が保てなくなるため、充放電に寄与しなくなり、その結果、電池全体としての電池容量が減少するとともに、内部抵抗の増大の原因となる。この電池容量の減少と内部抵抗の増大は、大電流の充放電を数多く繰り返すEV、HEV等の用途において顕著であり、これに伴う電池のサイクル寿命特性の低下、すなわち短寿命化が問題となっていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上述した従来技術の問題点を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、正極活物質に生じた破片の母体二次粒子もしくは金属箔との電気的な結合を確保することにより、電池容量の低下および内部抵抗の増大を抑制したりリチウム二次電池、およびそのリチウム二次電池に使用される正極活物質の作製方法を提供することにある。すなわち、本発明によれば、正極板と負極板とがセパレータを介して直接に接触しないように捲回もしくは積層されてなる内部電極体および有機電解液を用いたリチウム二次電池であって、正極活物質の二次粒子が、アセチレンブラックにより表面が覆われた一次粒子からなるとともに、正極活物質層が当該二次粒子を用いて形成されてなることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0008】 本発明のリチウム二次電池においては、正極活物質の二次粒子径は10～50 $\mu$ mであることが好ましく、正極活物質としては、コバルト酸リチウムもしくはニッケル酸リチウムもしくはマンガン酸リチウムが好適に用いられる。そして、使用される正極活物質の二次粒子は、好適には、略一次粒子径にまで粉碎された正極活物質の原料粉体をアセチレンブラックを分散した溶媒に添加して作製されたスラリー、もしくは、溶媒に正極活物質の原料粉体およびアセチレンブラックを添加して、この原料粉体の略一次粒子径までの粉碎およびアセチレンブラックの分散を同時に行うことにより作製されたスラリーを乾燥して作製されたものであることが好ましい。ここで、スラリーの乾燥は、熱風乾燥と熱風乾燥により得られた乾燥物を解砕する方法、もしくは真空乾燥と真空乾燥により得られた乾燥物を解砕する方法、もしくは凍結乾燥と凍結乾燥により得られた乾燥物を解

砕する方法、あるいはスプレードライによる乾燥方法の少なくともいずれかの方法を用いることが好ましい。

【0009】 なお、このような本発明に係るリチウム二次電池の構成は、電池容量が2Ah以上のリチウム二次電池に好適に採用される。また、特に電気自動車用もしくはハイブリッド電気自動車用のリチウム二次電池として使用されることが好ましい。

【0010】 さらに、本発明によれば、上述した本発明に係るリチウム二次電池に好適に用いられる正極活物質の作製方法として、略一次粒子径にまで粉碎した正極活物質の原料粉体を、アセチレンブラックが分散された溶媒に添加してスラリーを作製するか、もしくは、溶媒に正極活物質の原料粉体およびアセチレンブラックを添加して、当該原料粉体の略一次粒子径までの粉碎および当該アセチレンブラックの分散を同時に行うことによりスラリーを作製するかした後、当該スラリーを乾燥させて二次粒子を得ることを特徴とする正極活物質の作製方法、が提供される。

【0011】 このような正極活物質の作製方法においては、スラリーの乾燥を、熱風乾燥と熱風乾燥により得られた乾燥物を解砕する方法、もしくは真空乾燥と真空乾燥により得られた乾燥物を解砕する方法、もしくは凍結乾燥と凍結乾燥により得られた乾燥物を解砕する方法、あるいはスプレードライによる乾燥の少なくともいずれかの方法により行うことが好ましく、こうして、アセチレンブラックが表面を覆うように固着した一次粒子からなる二次粒子が作製される。なお、正極活物質としては、コバルト酸リチウムもしくはニッケル酸リチウムもしくはマンガン酸リチウムが好適に用いられる。

【0012】

【発明の実施の形態】 本発明のリチウム二次電池および正極活物質の作製方法によれば、正極活物質の一次粒子は、その表面をアセチレンブラックで覆われているために、二次粒子から離脱しても母体二次粒子あるいは金属箔との電気的結合が確保される。これにより、このような二次粒子を用いたリチウム二次電池は、電池容量の低下および内部抵抗の増大の抑制され、この結果、優れた充放電サイクル特性を示すようになる。以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明が以下の実施の形態に限定されることがないことはいうまでもない。

【0013】 本発明におけるリチウム二次電池の内部電極体は、正極板と負極板とがセパレータを介して直接に接触しないように捲回または積層されて構成されたものである。具体的には、図1に示す捲回型の内部電極体1は、正極板2と負極板3とをセパレータ4を介して捲回して作製され、各電極板2・3にリードタブ5が、捲回長さに応じて、通常、複数ほど設けられる。このような捲回型の内部電極体1は、各リードタブ5に通ずる各電極板2・3の一部の小面積部分からなる複数の要素電池を並列に接続して、大面積の正極板2および負極板3

からなる一つの電池を形成した構造といえる。

【0014】 また、積層型の内部電極体7は、図2に示すように、正極板8と負極板9とをセパレータ10を介しながら交互に積層し、各電極板8・9のそれぞれにリードタブ6を接続したものである。このような内部電極体7もまた、基本的に対向する正極板8および負極板9からなる複数の要素電池が並列に接続された構造である。

【0015】 ここで、上記いずれの内部電極体1・7であっても、正極板2・8は、集電体としての金属箔に正極活物質からなる層（以下、「正極活物質層」という。）を形成することで作製される。金属箔としては、電池反応に対する耐腐食性に優れ、安価なアルミニウム箔が好適に用いられるが、チタン箔等を用いてもよい。

【0016】 正極活物質としては、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、もしくはニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、もしくはマンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 等のリチウム遷移金属複合酸化物の粉体が好適に用いられるが、 $\text{LiCoO}_2$ 等は、このような化学式で表されるようなストイキオメトリな組成を有する必要は必ずしもない。

【0017】 そして、本発明のリチウム二次電池において、正極活物質の二次粒子はアセチレンブラックにより表面が覆われた一次粒子からなるとともに、正極活物質層がこの二次粒子を用いて形成されてなる。なお、後述するように、正極活物質層の形成にあたっては、この二次粒子を用いてスラリーを作製する必要があることから、このスラリーを作製する際に、一部もしくは全部の二次粒子が解砕等されてその粒径や形状が変化することが当然に起こり得る。したがって、スラリーの作製に使用された二次粒子がそのままの形状で正極活物質層中に存在することが必要とされるものではない。

【0018】 このような微構造を有する正極活物質層の形成は、正極活物質の二次粒子の形態を制御することにより行うことが好ましく、しかも容易であり、本発明においては、二通りの好適な正極活物質の作製方法を挙げることができる。このうち第一の方法は、略一次粒子径にまで粉砕された正極活物質の原料粉体をアセチレンブラックが分散された溶媒に添加してスラリーを作製し、このスラリーの乾燥を、熱風乾燥と得られた乾燥物を解砕する方法、もしくは真空乾燥と得られた乾燥物を解砕する方法、あるいは凍結乾燥と得られた乾燥物を解砕する方法、あるいはスプレードライによる乾燥方法、の少なくともいずれかの方法を用いて行い、二次粒子を得る方法である。ここで、これら種々の乾燥方法のうち、スプレードライによる乾燥方法が、乾燥物を解砕する手段が不要であり、また、二次粒子の大きさを調節することができ、造粒が容易である点で最も好ましい。

【0019】 なお、「略一次粒子径にまで粉砕」とは、原料粉体である二次粒子をその構成要素である一次

粒子のほぼ平均径にまで粉砕する意味であるが、当然に、原料粉体の必ずしも全てが一次粒子径にまで粉砕される必要はなく、逆に、一次粒子がさらに粉砕された微粉とされてもよいことはいうまでもない。

【0020】 この第一の方法においては、正極活物質の原料粉体は、予め略一次粒子径にまで粉砕されるが、ここで、粉砕の手段に特に限定はなく、例えば、ボールミル、振動ミル等の手段を用い、湿式あるいは乾式のいずれの条件で行ってもよい。また、アセチレンブラックの溶媒への分散およびスラリーの作製にあたっては、ボールミルを用いる方法や乳化器、ディスパーザ等を用いる方法等の種々の分散方法を用いることができる。

【0021】 ここで、アセチレンブラックの溶媒への分散およびスラリーの作製にあたっては、溶媒に適量量のバインダを添加することが好ましく、また、必要に応じて解膠剤や分散剤、消泡剤といった各種の界面活性剤を添加してもよい。また、溶媒としては、純水を用いてもよいし、あるいはエタノールやアセトン、トルエン、キシレン、ガソリン等の各種の有機溶媒を用いることもでき、特に限定されるものではない。なお、アセチレンブラックとしては、粒径が10～100nmのものが好適に用いられる。

【0022】 一方、第二の方法は、正極活物質の原料粉体の粉砕とアセチレンブラックの溶媒への分散、さらには、スラリーの作製を同時に行う方法である。すなわち、溶媒に正極活物質の原料粉体およびアセチレンブラックを添加して、原料粉体の略一次粒子径までの粉砕およびアセチレンブラックの分散を同時に行い、作製されたスラリーを乾燥して二次粒子を得る。

【0023】 この第二の方法においては、正極活物質の原料粉体の粉砕を湿式で行う必要があることから、ボールミルにより行うことが最も好ましい。このとき、原料粉体の粉砕の進行に伴うスラリーの粘度上昇によって粉砕効率が低下しないように注意する必要がある。なお、本方法においても、上記第一の方法と同様の溶媒および分散剤等を用いることができる。

【0024】 上述した第一、第二いずれの方法であっても、作製されたスラリーを乾燥することによって、アセチレンブラック粉末を一次粒子の表面を覆うように固着させることができ、表面がアセチレンブラックで覆われた一次粒子からなる二次粒子が得られる。ここで、一次粒子の表面は、完全にアセチレンブラックにより被覆されている必要はなく、アセチレンブラックが固着していない表面があっても構わないが、全体的にほぼ一様に固着している状態にあることが好ましい。

【0025】 なお、スラリーを乾燥して得られる二次粒子径は、10～50 $\mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましい。このような範囲の粒径であれば、正極活物質の原料粉体の粉砕前の二次粒子径と同等であるので、本発明が完成される前までの正極活物質層の形成条件（金属箔へ



の塗工条件)をそのまま用いることが可能である。例えば、金属箔への正極活物質層の形成は、得られた正極活物質の二次粒子にバインダ、溶媒等を添加してペースト状とし、リバースコータ等の装置を用いて、金属箔表面へ塗布することにより行われる。

【0026】 上述した本発明による二次粒子からなる微構造を有する正極活物質層においては、正極活物質から $Li^+$ が離脱し、または正極活物質に $Li^+$ が配位した場合の結晶格子定数の変化によって二次粒子に割れが生じ、一次粒子もしくは複数の一次粒子からなる破片が、母体二次粒子から離れた場合にあっては、破片の表面がアセチレンブラックで覆われているために、母体二次粒子もしくは金属箔との電気的結合が確保されやすく、電池容量の減少および内部抵抗の増大を抑制することができるようになる。その結果、大電流の充放電を数多く繰り返すEV、HEV等の用途において顕著なサイクル寿命特性の向上が図られる。

【0027】 次に、負極板3・9の作製について説明する。負極板3・9は、負極集電体としての銅箔もしくはニッケル箔あるいはこれらの合金箔に、負極活物質層を形成して薄板状に形成される。この負極活物質層の形成の方法は、前述した正極活物質層の作製方法と同様であるが、ここで、負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や天然黒鉛等の炭素質粉末が好適に用いられる。

【0028】 また、セパレータ4・10としては、マイクロポアを有するリチウムイオン透過性のポリエチレンフィルムを、多孔性のリチウムイオン透過性のポリプロピレンフィルムで挟んだ三層構造としたものが好適に用いられる。これは、内部電極体の温度が上昇した場合に、ポリエチレンフィルムが約130℃で軟化してマイクロポアが潰れてリチウムイオンの移動、すなわち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このポリエチレンフィルムを、より軟化温度の高いポリプロピレンフィルムで挟持することによって、セパレータ4・10と正負各電極板(2・3)・(8・9)との接触・溶着を防止することができる。

【0029】 このような種々の内部電極体1・7は、それぞれの形状に応じた電池ケースに装着されるが、ここで、内部電極体1・7に含浸させ、電池ケースに充填される電解液としては、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)といった炭酸エステル系のものに加え、プロピレンカーボネート(PC)やγ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の有機溶媒の単独溶媒もしくは混合溶媒に、電解質としての $LiPF_6$ や $LiBF_4$ 等のリチウム錯体フッ素化合物、あるいは $LiClO_4$ といったリチウムハロゲン化合物等を1種類もしくは2種類以上を溶解した非水系の有機電解液が好適に用いられる。さらに、こうして作製された電解

液をゲル化させた高分子固体電解質等を用いることもできる。

【0030】 さて、図3は、積層構造を有する内部電極体19の別の実施形態を示す断面図であるが、内部電極体19は、板状もしくは箔状の正極集電体11の一表面上に正極活物質層14が形成され、一方、負極集電体12の一表面上には負極活物質層15が形成されて、各集電体11・12のそれぞれ電極層14・15が形成されていない表面どうしを電気的に接続し、かつ、正極活物質層14の表面と負極活物質層15の表面とが互いにセパレータ17あるいは固体電解質18を介して対向するように複数段に積層して構成されている。この場合の内部電極体19は、前述した内部電極体1・7と異なり、要素電池が直列に接続された構成となる。

【0031】 このような内部電極体19において、正極活物質層14が、上述した、アセチレンブラックにより表面が一様に覆われた一次粒子からなる正極活物質の二次粒子を用いて、塗工形成されることが好ましいことはいうまでもない。なお、負極活物質層15もまた、上述した方法により形成される。

【0032】 上述の通り、正極活物質層における電池容量の低減と内部抵抗の増大の抑制が図られた本発明のリチウム二次電池は、特に、電池容量が2Ah以上ある電池に好適に用いられた場合に、充放電サイクル特性が向上し、電池の短寿命化が抑えられるといった効果が顕著に現れる。そのため、EV用もしくはHEV用として好適に用いることができる。以下、本発明を実施例により説明するが、本発明が以下の実施例に限定されるものでないことはいうまでもない。

【0033】

【実施例】 実施例に係る電池は、以下の方法により作製した。まず、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察において、一次粒子径が1~5 $\mu m$ 、二次粒子径が10~50 $\mu m$ の $LiMn_2O_4$ 粉末を正極活物質原料とし、この原料粉末の100重量部に150重量部の純水を加え、5mm $\phi$ のジルコニア玉石を用いて振動ミルにて2時間粉碎処理した。粉碎後に再びSEMにて粒子を観察したところ、ほぼ1 $\mu m$ 前後の一次粒子に粉碎されていた。

【0034】 次に、この一次粒子からなる $LiMn_2O_4$ 粉末100重量部に対して、4重量部のアセチレンブラック、1重量部のバインダーとしてのポリビニルアルコールおよび2重量部の界面活性剤としてのエマルゲンを添加し、スプレードライを行うに適した粘度となるように純水を加えてスラリーを作製した。次いで、このスラリーをスプレードライヤにて乾燥、造粒し、粒径10~50 $\mu m$ の $LiMn_2O_4$ 粉末を得た。得られた粉末は真空乾燥器中にて保管し、水分の吸着を防止した。

【0035】 こうして作製した $LiMn_2O_4$ 粉末の100重量部に対して、ノルマルメチルピロリドン(NM

P) にバインダとしてのポリビニリデンフルオライド (PVDF) を溶解したもの120重量部と、4重量部のアセチレンブラックを混合して正極ペーストを作製し、幅85mmのアルミニウム箔の両面に塗布して正極板を作製した。一方、負極活物質としてのメソカーボンファイバー (MCF) 粉体100重量部に対して、PVDFを溶解したNMP (正極ペーストの作製に用いたものと同じもの) を80重量部を混合して負極ペーストを作製し、幅100mmの銅箔の両面に塗布することで負極板を作製した。

【0036】 これら正極板と負極板を、ポリエチレン (PE) をポリプロピレン (PP) で挟んだ3層構造からなるセパレータを介して捲回し、アルミニウムケースに収納後、電解質としてのLiPF<sub>6</sub>をECとDECの混合溶液に溶解した電解液を注入してアルミニウムケースを密閉し、実施例のリチウム二次電池を作製した。この実施例のリチウム二次電池の初期容量は10Ahであった。

【0037】 一方、上記実施例のリチウム二次電池に対して、比較例としてのリチウム二次電池を、上記実施例の作製において使用したLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の原料粉体をジルコニア玉石による粉碎処理からスプレードライに至る処理を行わずにそのまま用い、その他の条件は上記実施例と同じとすることにより作製した。この比較例のリチウム二次電池の初期容量もまた10Ahであった。

【0038】 上述した実施例および比較例のリチウム二次電池各1本について図4に示される充放電サイクルを1サイクルとして、これを繰り返すことにより耐久試験を行った。図4に示されるように、1サイクルは50%の充電状態の電池を10C (放電レート) 相当の電流100Aにて9秒間放電した後18秒間休止し、その後70Aで6秒間充電後、続いて18Aで27秒間充電し、再び50%の充電状態とするパターンに設定した。なお、この耐久試験中の電池容量の変化を知るために、適宜、0.2Cの電流強さで充電停止電圧4.1V、放電停止電圧2.5Vとした容量測定を行った。

【0039】 耐久試験における電池容量の変化を図5に示す。ここで、図5において、電池容量は初期の値を100%としてその後の値を規格化している。実施例においては、試験初期における容量低下が見られるもの

の、その後の低下が小さく、ほぼ一定の値を示しているのに対し、比較例においては、試験の経過とともに電池容量が低下していることがわかる。なお、実施例においては、比較例と比べて添加したアセチレンブラックの量が多くなっているが、アセチレンブラックの正極活物質層中における存在状態が異なることは明らかであり、したがって、仮に、比較例の作製において、実施例と同一量のアセチレンブラックを添加したとしても、電池容量の変化の様子や傾向は変わらないことは容易に推測される。

【0040】

【発明の効果】 以上、本発明のリチウム二次電池によれば、充放電による正極活物質の体積変化に伴って正極活物質から破片が生じて、破片の表面が導電性のアセチレンブラックで覆われているために、金属箔あるいは母体二次粒子との電気的結合が維持されるため、正極活物質層の容量減少および内部抵抗の増大が抑制され、すぐれた充放電サイクル特性が得られ、電池の長寿命化が図られるという優れた効果を奏する。さらに、その結果として、出力ロスが小さくなって高出力化が図られ、大電流を安定して放電することができるようになるという優れた効果をも奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 捲回型内部電極体の構造を示す斜視図である。

【図2】 積層型内部電極体の構造の一実施形態を示す斜視図である。

【図3】 積層型内部電極体の構造の別の実施形態を示す断面図である。

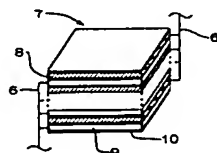
【図4】 耐久試験における充放電サイクルを示す説明図である。

【図5】 実施例および比較例の耐久試験における電池容量の変化を示す説明図である。

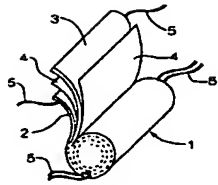
【符号の説明】

1…内部電極体、2…正極板、3…負極板、4…セパレータ、5…リードタブ、6…リードタブ、7…内部電極体、8…正極板、9…負極板、10…セパレータ、11…正極集電体、12…負極集電体、14…正極活物質層、15…負極活物質層、17…セパレータ、18…固体電解質、19…内部電極体。

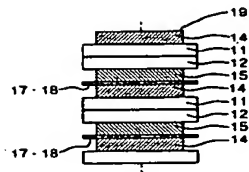
【図2】



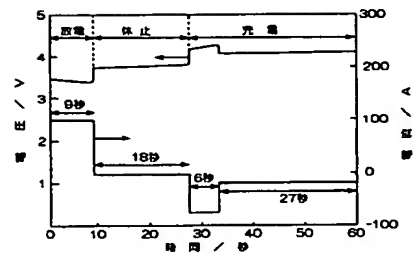
【図1】



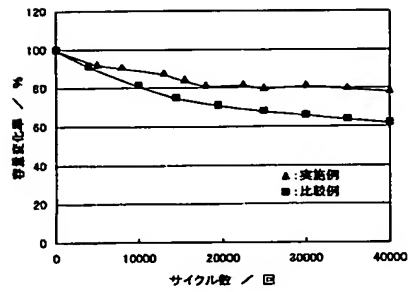
【図3】



【図4】



【図5】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**